

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08162120 A**

(43) Date of publication of application: **21.06.96**

(51) Int. Cl.

H01M 4/86

C25B 9/00

C25B 11/04

H01M 8/02

H01M 8/12

(21) Application number: **06297500**

(22) Date of filing: **30.11.94**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor:
SETOGUCHI TOSHIHIKO
YAMASHITA AKIHIRO
MURAKAMI NOBUAKI

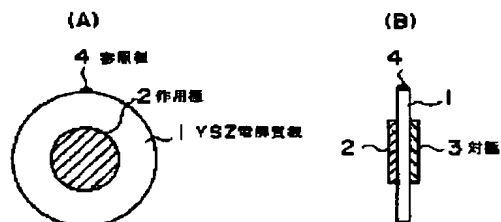
(54) **SOLID ELECTROLYTE TYPE
ELECTROCHEMICAL CELL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain high performance and improve reliability by providing a fuel electrode wherein yttria stabilized zirconia and specific nickel oxide are mixed with each other.

CONSTITUTION: A molded body obtained by applying hydrostatic press after yttria stabilized zirconia is subjected to uniaxial molding is sintered to provide a yttria stabilized zirconia electrolyte plate 1. On a surface of this electrolyte plate 1, slurry composed of the yttria stabilized zirconia and a nickel oxide 45-80wt.% having a particle diameter of 10 μ m or less is applied so as to form a fuel electrode 2.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-162120

(43) 公開日 平成8年(1996)6月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	T			
C 2 5 B 9/00	3 0 4			
11/04	Z			
H 0 1 M 8/02	E	9444-4K		
8/12		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-297500

(22) 出願日 平成6年(1994)11月30日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 瀬戸口 稔彦

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 山下 晃弘

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 村上 信明

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 固体電解質型電気化学セル

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、高性能な燃料極を有することを主要な目的とする。

【構成】 イットリア安定化ジルコニアに粒径10 μ m以下の酸化ニッケルを重量分率で45～80wt%混合した燃料極を具備したことを特徴とする固体電解質型電気化学セル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリア安定化ジルコニアに粒径10 μm 以下の酸化ニッケルを重量分率で45～80wt%混合した燃料極を具備したことを特徴とする固体電解質型電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、固体電解質型電気化学セルの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質を用いた電気化学セルには、燃料電池、及び高温水蒸気電解セルがある。燃料電池では電極を設けた酸素イオン導電性固体電解質を900℃から1000℃の高温にして、この固体電解質を隔壁として、一方に燃料ガス、もう一方に空気を供給し、固体電解質型の両面に設けた電極において電気化学反応を進行させて外部に電力を取り出す。

【0003】高温水蒸気電解の場合は、電極を設けた酸素イオン導電性固体電解質を900℃から1000℃の高温にして、この固体電解質を隔壁として、一方に水蒸気、他方に空気を供給し、水蒸気側電極（陰極）が負電位となるように電極間に電圧を印加すると、陰極で水蒸気が還元されて水素ガスと酸素イオンとなり、生成した酸素イオンは固体電解質を空気側電極（陽極）へと拡散する。

【0004】陽極では酸素イオンが電子を放出し酸素ガスとなる。陰極で発生した水素ガスは、製品水素として利用される。固体電解質電気化学セルの燃料極材料として、Ni-YSZサーメットは最も一般的に用いられている。この電極は調整段階ではNiOとYSZの混合物であるが、作動条件下でNiOが還元されて電極活性を有するNiとなる。Niは燃料極に要求される条件の多くを満たしており、低コストであることから、有望な燃料極材料と位置付けられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、Ni-YSZサーメットは最も一般的に用いられているが、熱膨脹係数が電解質である安定化ジルコニアに比べて大きく、Ni単独で用いる場合には界面で熱応力が発生し、亀裂、剥離等の原因となる。また、Niは高温、還元雰囲気において凝集する傾向があり、固体電解質電気化学セル作動時の経時的な性能劣化の1つの要因となっている。

【0006】この発明はこうした事情を考慮してなされたもので、イットリア安定化ジルコニアに粒径10 μm 以下の酸化ニッケルを重量分率で45～80wt%混合した燃料極を用いることにより、高性能な燃料極を有する固体電解質型電気化学セルを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述した問題を解決するには、(1)熱機械的特性、高温、還元雰囲気での安定性に優れる新規燃料極材料を探索する方法、あるいは(2)Niに安定化ジルコニアを混合する等により電極の微細構造を制御することで、物理的な特性を制御する方法とが考えられる。Ni-YSZサーメットの望ましい構造としては、例えば下記の1)～4)がある。

【0008】1)Ni粒子同士の間隔が充分で、高い電子伝導性が確保されていること、

2)Ni粒子とYSZ粒子の接触が良く、Ni粒子の焼結・凝集を抑え得ること、

3)サーメット中のYSZ粒子同士、あるいは電解質とYSZ粒子との付きが良く、有効な電極反応サイトが厚みをもった層状に分布するように作られていること、

4)ガスの拡散を妨げない適度な多孔性を持つこと、
本発明では、Ni-YSZサーメットの微細構造を原料のNiOとYSZの組成比、粒径によって制御することにより燃料極性能の向上を行った。

【0009】即ち、この発明は、イットリア安定化ジルコニアに粒径10 μm 以下の酸化ニッケルを重量分率で45～80wt%混合した燃料極を具備したことを特徴とする固体電解質型電気化学セルである。

【0010】

【作用】本発明の固体電解質型電気化学セルは、上述のように構成されるため、セルの低抵抗化が可能となる。抵抗の低下は電流を流したときの電圧降下（過電圧）を低減することになる。以下の例（図3～図5）では、この過電圧の大小で性能を評価しており、過電圧が小さいほど高性能であることを意味している。

【0011】

【実施例】以下、この発明の一実施例を図面を参照して説明する。電解質材料である8mol%Y₂O₃を固溶させたZrO₂（イットリア安定化ジルコニア、以下YSZと略す、粒径0.2 μm ）を、室温で150Kg/cm²、10分間、一軸成形にて ϕ 20mm、厚さ1mmの円盤状に成形し、更に室温で2.5t/cm²、3min（分）で、静水圧プレスをかけた。この成形体を、空气中で1500℃、5時間焼結することにより、緻密なYSZ電解質板を得ることができた。YSZ電解質の表面の粗さを統一するために、電解質の表面をSiC耐水ペーパー#1500で研磨した。なお、粒径はJISの遠心沈降法によって測定した平均粒径である。

【0012】燃料極には、NiとYSZを混合したサーメットを用いた。サーメットは0.6 μm 、2.2 μm 、5.5 μm 、15 μm の平均粒径を有するNiOと0.2 μm の平均粒径を有するYSZをテレピン油中で混合した後、3本ローラーを用いて混合して目的のスラリー電極を得た。NiO含有率は、40wt%、50wt%、60wt%、80wt%である。

【0013】例えば、燃料電池の場合、一方は燃料極で

他方は空気極となり電池を構成しているが、ここではモデル実験として、2電極とも燃料雰囲気においてハーフセルを用いて電極の評価を行なった。ハーフセルの電解質材料には、先に作製したYSZ電解質板を用いた。

【0014】燃料極は、図1(A)、(B)に示すように、YSZ電解質板1の表面に先ほどのNiO-YSZスラリーを直径8mmφだけ塗布して作用極(試験極)2とした。対極3には、いずれの試料にも、80wt% NiO-YSZを用いた。参照極4には、図1に示すようにPt電極を取り付けた。いずれの電極を用いた場合にも、電極焼き付けは、空气中、1400℃、1時間で行なった。

【0015】図2は、過電圧、分極抵抗測定時の図1の電極評価素子及び装着部分の説明図である。得られたハーフセル(電極評価素子)21は、図2に示すようにPtメッシュ22にスプリングで圧縮させ、前記Ptメッシュ22につながっているPt線23を介して外部の測定機器と接続させた。なお、図中の符号24は多孔質アルミナ板、符号25は磁製管である。

【0016】ハーフセル試料による電極特性評価は、図3に示すような装置を用いたカレントインターラプター法により評価した。なお、図中の符号31は作用極2、参照極4に接続されたエレクトロメーター、符号32はこのエレクトロメーターに接続されたオシロスコープ、符号33は作用極2、対極3に接続されたカレントパルスジェネレータ、符号34、35は夫々このカレントパルスジェネレータに順次接続されたファンクションジェネレータ、パーソナルコンピュータである。この方法は、通電状態から電流を遮断したときの電圧の減衰曲線から、応答速度の早い電圧降下と本報告で問題とした過電圧とを分離して測定することができる。

【0017】80wt%、60wt%、50wt%、40wt% NiO-YSZスラリー塗布膜の電極特性の評価を行なった。この時のNiO粒径は0.6μm、YSZは0.2μmである。図4及び図5に水素導入後(97vol%H₂-3vol%H₂O)、1時間後のアノードイック(SOFCモード、酸化反応が進行するように電流を流した場合)およびカソードイック(SOFEモード、還元反応が進行するように電流を流した場合)過電圧のNiO濃度依存性をそれぞれ示す。過電圧はできるだけ小さい方が良いが、測定した電流値0.2~0.5Acm⁻²(実際使用する電流は1Acm⁻²以下である)において、夫々0.2V以下が好ましい。

【0018】図4、図5より、アノードイック、カソードイックいずれの方向に分極させた場合でも、NiOが50及び60wt%において、過電圧は最も小さくなる

ことが分かる。また、図4、図5中のプロットを内挿することにより、電極反応の進行に対して45~80wt% NiOの範囲の組成は良好な過電圧特性を示すことがわかる。

【0019】NiO量を60wt%、YSZ粒径を0.2μmに固定し、NiOの粒径を0.6~15μmまで変化させた試料、1A、2A、3A、4Aにおいて、その電極特性を比較評価した。図6には0.2Acm⁻²だけ電流を流したときの過電圧を示した。試料1Aにおいて最も小さい過電圧を示したが、このことより、仕込のNiO粒径を小さくするほど電気性能は向上することが分かった。また、図よりNiOが10μm以下であれば、0.2V以下の低過電圧値を維持できることが分かった。

【0020】上述したように、固体電解質燃料電池及び高温水蒸気電解セル等の燃料極として、イットリア安定化ジルコニアに対して10μm以下の粒径の酸化ニッケルを混合し、酸化ニッケルの重量分率が45wt%~80wt%とすることにより、燃料極性能を向上させることができる。

【0021】

【発明の効果】以上詳述したようにこの発明によれば、イットリア安定化ジルコニアに粒径10μm以下の酸化ニッケルを重量分率で45~80wt%混合した燃料極を用いることにより、高性能な燃料極を有する信頼性の高い固体電解質型電気化学セルを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例に係る固体電解質型電気化学セルに使用される電極評価素子の説明図で、図1

(A)は平面図、図1(B)は図1(A)の側面図。

【図2】過電圧、分極抵抗測定時の図1の電極評価素子及び装着部分の説明図。

【図3】ハーフセル使用による電極特性評価を行なうためのカレントインターラプター測定回路図。

【図4】Ni-YSZサーメットのアノードイック過電圧のNi濃度依存性を示す特性図。

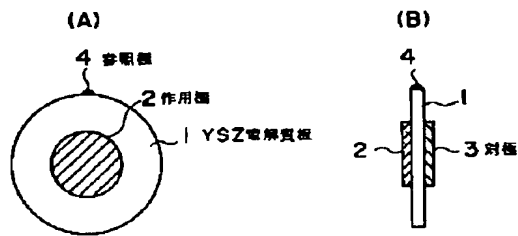
【図5】Ni-YSZサーメットのカソードイック過電圧のNi濃度依存性を示す特性図。

【図6】NiO粒径の過電圧に及ぼす影響を確認するための過電圧とNiO粒径との関係を示す特性図。

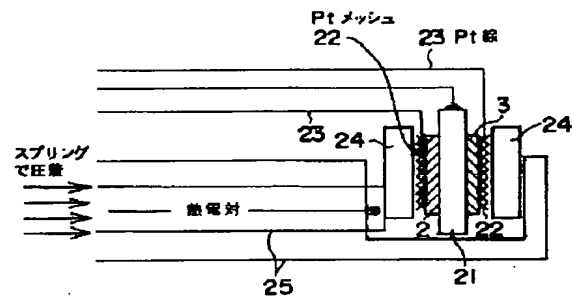
【符号の説明】

- 1…YSZ電解質板、2…作用極、
3…対極、21…電極評価素子、22…Ptメッシュ、
23…Pt線、24…多孔質アルミナ板、
25…磁製管。

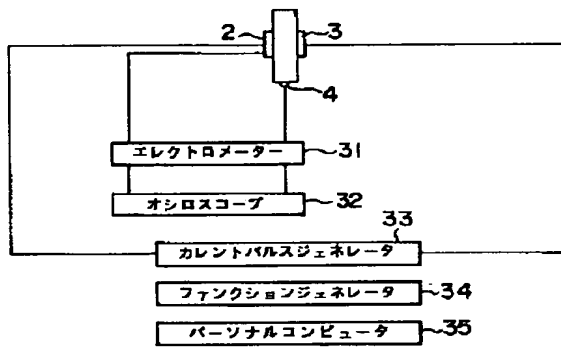
【図1】



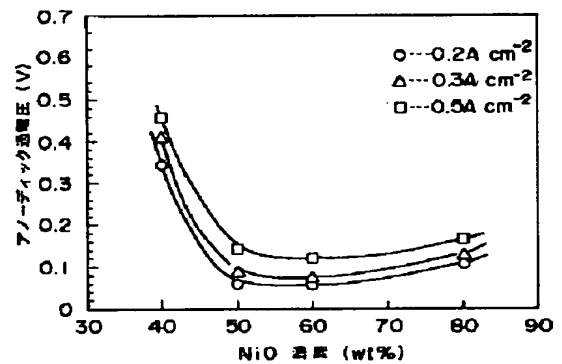
【図2】



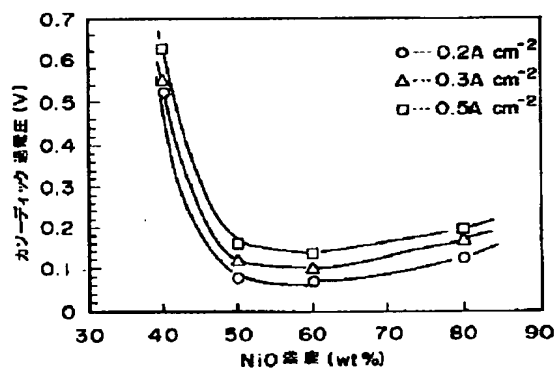
【図3】



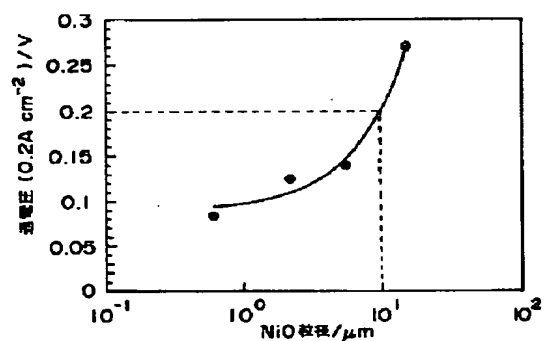
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成7年7月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】陽極では酸素イオンが電子を放出し酸素ガスとなる。陰極で発生した水素ガスは、製品水素として利用される。固体電解質電気化学セルの燃料極材料とし

て、Ni-YSZサーメットは最も一般的に用いられている。この電極は調製段階ではNiOとYSZの混合物であるが、作動条件下でNiOが還元されて電極活性を有するNiとなる。Niは燃料極に要求される条件の多くを満たしており、低コストであることから、有望な燃料極材料と位置付けられている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】80wt%，60wt%，50wt%，40wt%NiO-YSZスラリー塗布膜の電極特性の評価を行なった。この時のNiO粒径は $0.6\mu\text{m}$ 、YSZは $0.2\mu\text{m}$ である。図4及び図5に水素導入後（97vol% H_2 - 3vol% H_2O ）、1時間後のアノ

ードィック（SOFCモード、酸化反応が進行するように電流を流した場合）およびカソードィック（SOSEモード、還元反応が進行するように電流を流した場合）過電圧のNiO濃度依存性をそれぞれ示す。過電圧はできるだけ小さい方が良いが、測定した電流値 $0.2\sim 0.5\text{Acm}^{-2}$ （実際使用する電流は 1Acm^{-2} 以下である）において、夫々 0.2V 以下が好ましい。